

層状 KCl 水溶液の水蒸発より生じた結晶粒

中 峠 哲 朗*

Crystal Particles Grown from Layer of KCl Aqueous Solution Under Evaporation of Water

Tetsuro NAKATAO

(Received Oct. 12, 1970)

It is observed that KCl crystal particles are grown in some uniform distribution, when the saturated KCl solution layer, 0.14~2.4mm thick, is dried over under the natural evaporation of water in the room. Systematic features of these particles are found as follows: For two kinds of the bottom of the vessel, bakelite and cotton cloth, four types of crystal particles are obtained: simple and grouped cubic ones and similar amorphous ones. For all types of particles from various process of crystallization, both of spacing between particles and their geometries vary with the mass of KCl per unit area and seem to be governed by a simple physical law.

1 序 論

飽和溶液中より結晶が析出する現象は非常に複雑であって、得られた結晶の形状、大きさなどはわづかな環境の変化によっても著しく異なる。この複雑な現象を系統的にまとめることは未だ十分ではないが、部分的にはそれぞれの結晶生長様式を規定する要因が知られている^{1,2)}。

ここでは上記の系統的な仕事の一部として厚さ0.14~2.4mmの層状 KCl 飽和水溶液から水を自然に蒸発させたとき得られる結晶粒の分布と大きさについて述べる。この場合と、多量の溶液中における結晶生長との間には多くの類似点があるけれども、三次元的な生長よりも二次元的な結晶生長が扱いやすいなどの差異もある。この実験で得られた結晶は、状況に応じて、(i) 立方体に近い直方体、樹枝状、その他の各種のものが得られ、(ii) 底面上に点在したり、連続分布したりする分布の仕方がある。(iii) 結晶粒が点在するとき、粒子の大きさ、分布の様子は溶質の量と密接に関係する。また特別な場合には、(iv) 針状結晶が底面上に横たわって生じたり、底面から空中に突出するこ

ともある。このうち(iv)を中心として(i)に述べた各種結晶形の生長における特徴と、それについての二、三の考察とを報告³⁾した。この論文では主に(ii), (iii)の現象を考察する。すなわち温度、周囲状況、試料の純度などはすべて一定とした簡単な場合について実験した結果、(ii), (iii)の現象では巨視的にかなり系統性があることを見出したので、それについて報告する。

2 結晶粒の概略

この報告で考察する実験の概要は次のようである。

まづ直径50mmのペークライト製ベトリ皿を多数用意し、それぞれに KCl 飽和溶液を種々の厚さで一様に分布させたのち室内に放置して自然乾燥させて、Fig. 1(a₁)~(a₄)のような結晶粒が得られた場合を実験 A と呼ぶ。飽和溶液は 1 級試薬 KCl 粉末を室温の水にとかしてつくり、これをほぼ 0.14~2.5mm の厚さで容器底面に分布させた。これよりも液量を増すと、結晶粒が得られず、底面上に連続した不定形層状結晶となるので今回の議論から除外した。また飽和溶液層の厚

* 応用物理学科

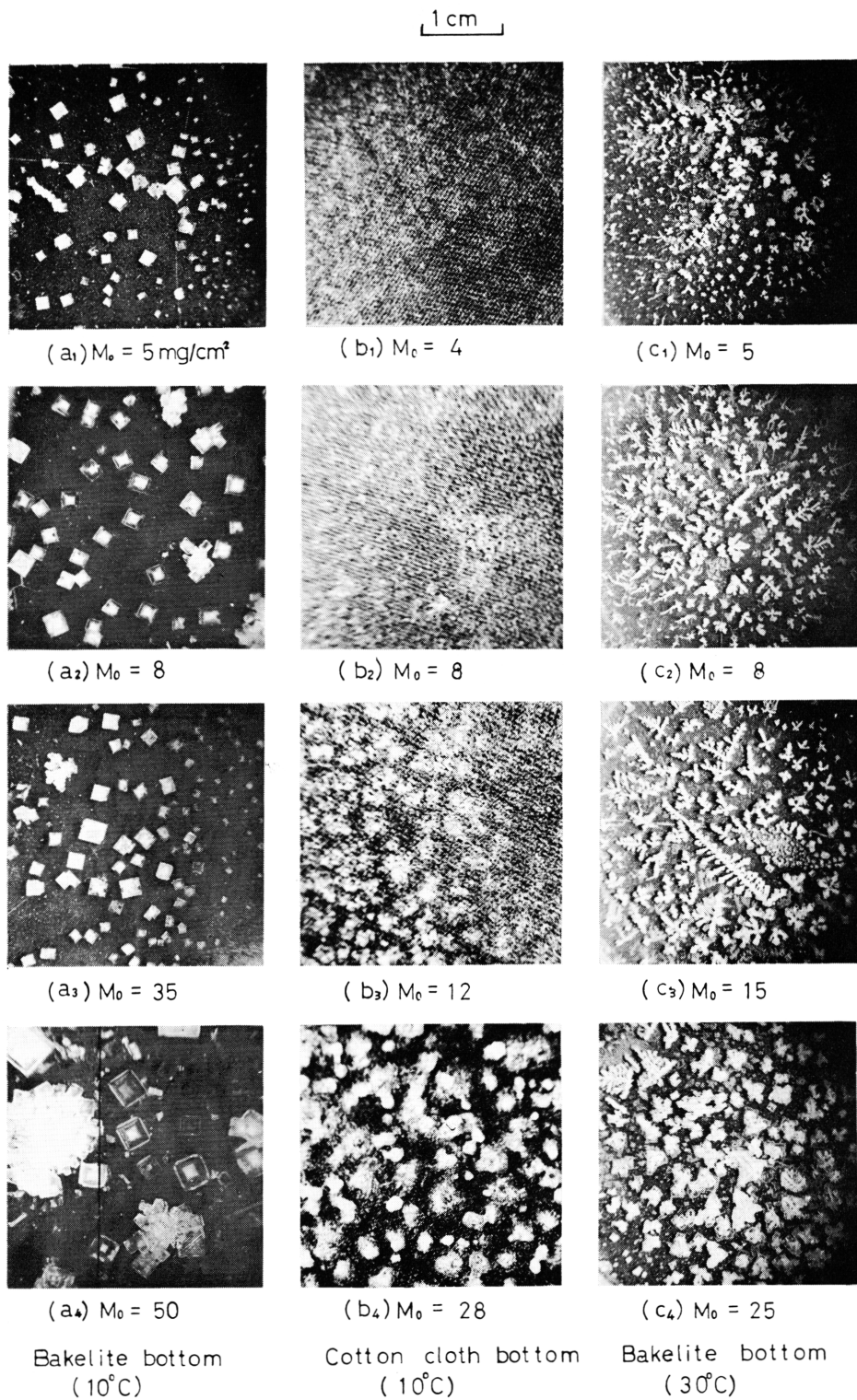


Fig. 1 Various types of crystal particle

さを小さくするとき液を最初から底面上に一様に分布させることができないので、まづ規定量の飽和溶液を容器に投入したのち、適量の水を加えて、液が底面上に一様に分布するようにした。

溶液から乾燥した結晶粒を得るまでの所要期間は液の量によって異なるが、10～30日を要した。その間の室温はほぼ10～15°C、相対湿度は40～60%であった。乾燥後容器の周辺部および壁には複雑な形状の結晶粒、あるいは膜状結晶を生ずるが、ここでは扱かわない。容器中央部に生ずる結晶は写真に示すように、その形状、大きさ、分布の様子が比較的一様であるとともに、それらが飽和溶液の量とともに系統的に変化するるので、以下それらについて考える。

観測された結晶粒の形状は2つに大別され、一つは簡単に立方結晶と呼ぶが、正しくは立方体に近い直方体である。他は群結晶と呼ぶもので、いくつかの立方結晶が結晶成長とともにつながって一体化したものである。また結晶粒の外観は(i)全体が白色多孔性の不透明結晶、(ii)透明な結晶、(iii)内部が不透明結晶でその外側を透明結晶がつつんだものなどがある。

他方直径90mmのガラス製ペトリ皿の底に黒い木綿布を敷いて同様な実験を試み、これを実験Bと呼ぶ。このときはFig. 1(b₁)～(b₄)のように布の織模様の上に多孔性で白色の不定結晶が得られるけれども、その他の様子は実験Aの結果と同様である。

最後に実験Aを室温20～30°Cで行なうと、同図(c₁)～(c₄)のように不透明な樹枝状結晶のみが観測されるなど、他の実験要素の影響も大きい。今回は最初の環境下で実験した場合、すなわちFig. 1(a₁)～(a₄), (b₁)～(b₄)に限定して議論する。

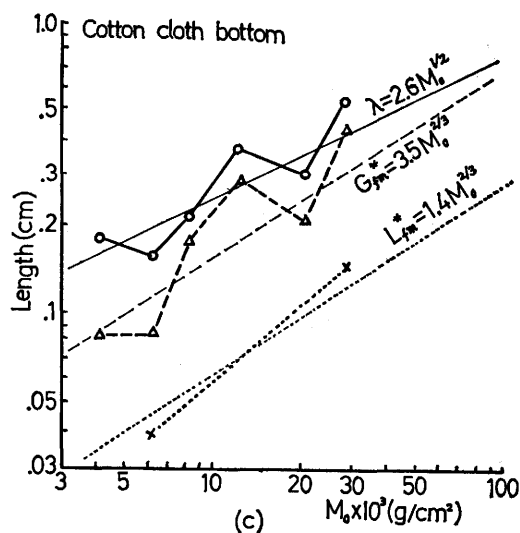
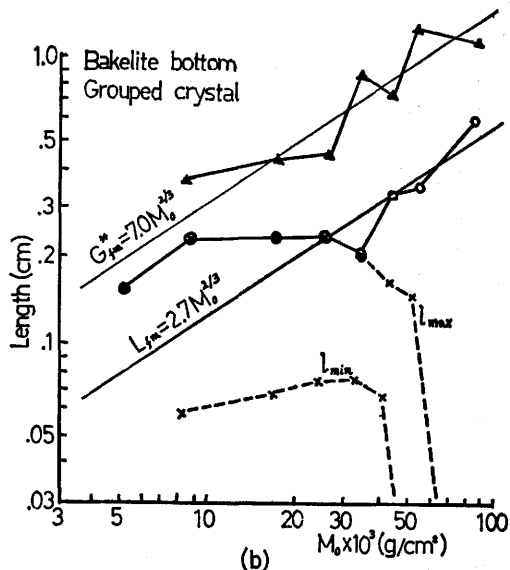
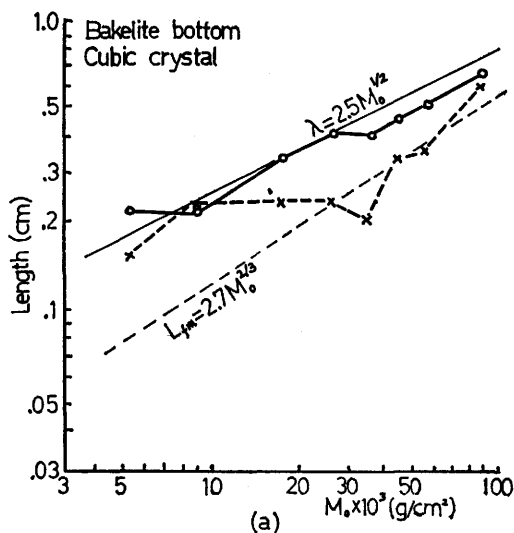


Fig. 2 M_0 -dependence of the spacing between particles and the geometries of several kinds of particles

3 結晶粒分布の特長

前記の実験A、Bにみられる結晶粒分布の系統性を検討する。実験における溶液量の大小を示すために、乾燥開始時におけるペトリ皿の単位面積当たりKClの質量 M_0 を用いる。

3・1 立方結晶粒の平均間隔

まづFig. 1(a₁)～(a₄)の立方結晶のみについてその分布を考える。このとき実験結果では、個々の結晶

粒のばらつきが大きいので、写真に示した程度の大きさの面積について結晶粒の平均間隔 λ , 最大辺長 L_{fm} を測定し、その結果を Fig. 2(a) に示す。ただし λ を求めるとき、結晶粒は平面内におかれた一辺 λ の正方格子の各頂点に配置されると考え、したがって面積 S の中に N 個の粒子があるとき $\lambda = (S/N)^{1/2}$ として計算した。また粒子の平均的な大きさを測定しないで、最大の辺長を測定したことは、第1に粒子が完全な立方形でなく、また相互に相似形でもないために、粒子数が多いときはその平均辺長を求めることが大変面倒となること、第2に特に小さい粒子がかなり多く生ずることがあり、それを独立粒子と考えるか、無視するかというかなり主観的な処理によって数値的な結果が影響されるために、平均的な大きさを求める面倒な操作を行なってもあまり正確な結果が期待されず、最大辺長を測定する簡単な操作の場合と大差がないと思われたこと、第3に 3.3 で述べる他の形の結晶と比較して議論するときこの方法が便利なことなどの理由による。

いま Fig. 2(a) では λ のプロットを図中の細い実線すなわち CGS 単位で表わした次式で近似することができる。

$$\lambda = 2.5M_0^{1/2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

一般に一辺 λ の正方形底面部分にあった溶質が、乾燥後大きさ L_f , 密度 ρ の結晶粒になったとすると、次の関係が成立する。

$$L_f = (\lambda M_0 / \rho)^{1/3} \quad \dots\dots\dots(2)$$

KCl 結晶についての値 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ と(1)とを(2)に代入すれば次式を得る。

$$L_{f\lambda} = 1.46M_0^{2/3} \quad \dots\dots\dots(3)$$

ただし添字 λ はその値が観測値 λ より計算されたことを示す。以上の結果より最大辺長 L_{fm} のプロットを考えれば、 $M_0 > 20 \text{ mg/cm}^2$ の部分については、(3)と同じ勾配をもつものとして図中破線で示した次式により近似することができる。

$$L_{fm} = 2.7M_0^{2/3} \quad \dots\dots\dots(4)$$

4つの観測例については個々の粒子の辺長をすべて測定し、平均辺長を求めたところ、最大辺長は平均辺長の 1.7 ± 0.3 倍であり、特別な M_0 依存性はみられなかった。また立方結晶と呼ばれるものはほぼ3辺の比が $1:1:a$ の直方体であり、上方からみれば正方形であるが、側面からみれば底面に垂直な方向の辺長が多少小さい。平均的な粒子については $a = 0.4 \pm 0.15$ が得られた。なお a の値は個々の粒子によるばらつきが非常に大きく、稀には 0.9 とか 0.2 などのものもみら

れたが、その数は極めて小さいので無視した。大略的にみれば a の値には多少辺長依存性があり、辺長が 0.04 cm から 0.2 cm まで増加するとき、 a の値は15%程度減少する。しかしこの値は小さく、したがって実験範囲では a の M_0 依存性は一層小さい値となるので、ここでは a は一定値と考える。

これらの事情を考慮すると、観測された最大辺長 L_{fm} の近似表式(4)に対応する平均的な立方結晶辺長 L_f は次式によって与えられる。

$$L_f = (2.7 \times 0.4^{1/3} / 1.7) M_0^{2/3} = 1.18 M_0^{2/3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

この結果平均的な結晶粒の大きさについては粒子間隔より求めた値(3)に比して、最大辺長より求めた値(5)はほぼ 0.9 倍である。

3・2 立方結晶のその他の特長

立方結晶中で不透明なもの、あるいは不透明部をふくむものに着目し、不透明部の最大および最小の辺長 l_{max} , l_{min} を求めると Fig. 2(b)中の破線が得られる。同図には図(a)のプロット L_{fm} をも記入してある。またプロット G_{fm}^* については後に 3.3 で述べる。

(i) $M_0 > 0.04 \text{ g/cm}^2$ のときは結晶中に不透明部が現れず、一見してふつうの透明結晶である。さらに質量が 0.1 g 以上の透明結晶粒数個についてみかけ密度を測定したところ、いずれも 1.8 g/cm^3 が得られ、ふつうの結晶密度 2.0 g/cm^3 に近い。

(ii) $M_0 < 0.015 \text{ g/cm}^2$ のとき L_{fm} のプロットは(4)の値よりも著しく大きく、かつ l_{max} のプロットと一致する。したがってこれらの結晶は成長して内部に多くの微小空隙を含むものと考えられる。

(iii) l_{max} を l_{min} とは M_0 に対して同様な特性を示し $l_{max}/l_{min} = 2.5 \sim 3.5$ である。また l_{max} , l_{min} の変化は極めて小さく、 M_0 が $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^2$ の広い範囲において、最大値で最小値との比は2以下であるが、 $M_0 = 0.05 \text{ g/cm}^2$ の部分で急激の部分で急激に不透明部が消失する。このような l_{max} , l_{min} と M_0 とは直接的な関係を考え難いので今後両者を関係づける別の物理量を導入する必要があるだろう。

(iv) 不透明部と透明部とより成る結晶粒をみれば不透明部がまづ生成され、その後粒子の全表面にわたって透明部が生長している。また肉眼で観測される大きさの結晶粒子付近の溶液分布、および 3.1 に述べたように a の値の辺長依存性があることをあわせて考えると、Fig. 3(a)のような溶質移動および(b)に示すような結晶生長がおこっていると思われる。ここに(a)中の矢印の太さは移動する溶質量の大小に対応させてあ

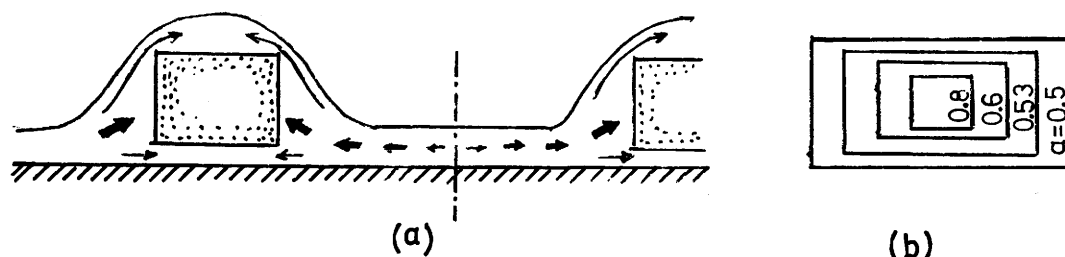


Fig. 3 (a)Distribution of the solution around the crystal particles, and (b) the growth of the particle

る。なお(a)の状態では液中の結晶生長の過程を上方からくわしく観測することは困難であり、今回は生長過程については触れない。

3・3 各種形状の結晶粒

実験Aでは立方結晶のほかに、少数であるが、Fig. 1 (a₁)～(a₄)にみられるような群をなした立方結晶、写真にはみえないが樹枝状あるいは不定形結晶が得られた。これらは相互に形生長の様子が著るしく異なるにもかかわらず、その大きさが常に立方結晶の数倍である。ゆえに結晶の大きさを問題にするときはそれらを総称して立方形群結晶と呼び、立方結晶と対比させる。

群結晶では透明部と不透明部との大きさを別個に処理しがたく、形も不定であるからここではその最大の長さを測定し、また一般に立方結晶のとき用いた記号 L のかわりに G を用いる。群結晶の観測された最大の長さ G_{fm}^* を立方結晶の対角線の長さに対応させて考えることができるがその M_0 依存性は Fig. 2 (b) のように L_{fm} の M_0 依存性と類似している。

次に木綿布上の実験Bについても実験Aに類似した点が多い。実験Aの立方結晶のかわりに実験Bでは Fig. 1 (b₁)～(b₄) のように簡単な形の無定形結晶粒が得られ、またそれらと同居して複雑な形の無定形結晶がいくつかみられるので、実験Aの結果を整理するとき用いたと同じ記号を用いてこれらの実験結果を整理すれば、Fig. 2 (c) が得られる。このときも結晶の透明部と不透明部とを区別していない。

以上に得られたいろいろの結晶粒の特性を定量的に比較するために、Fig. 2 に得られた諸関係をまとめて Table 1 に示す。この結果 (i) λ および G_f/L_f の値は実験A, Bについてはほぼ同一値であり、(ii) $L_f/M_0^{2/3}$ と $G_f/M_0^{2/3}$ の大きさはすべて 0.55～2.0 の範囲にあって、同程度の値である。

ここに述べた4種類の結晶はそれぞれ結晶生長条件、生長様式が著るしく異なるにもかかわらず、(i),

(ii) の結果が得られた。この結果はまた一見すれば、Fig. 1 (c₁)～(c₄) の場合にも適用し得るように思われるので上に扱った2つの実験AとBとで偶然に成立したというよりもむしろ巨視的な結晶生長においては結晶形に無関係な一つの特徴が存在することを示すもので、今後これら各種結晶の生成を理論的に扱って (i), (ii) の関係を根拠づけることが可能であると考えられる。

4 結晶粒の巨視的な特徴

前節に述べたように、今回の実験で得られた結果は巨視的な立場で結晶成長を論ずるとき、結晶形に無関係な法則性の存在と予想させるものである。その意味で今回得られた結晶粒の諸特徴を巨視的な結晶生長の観点から多少詳しく調べてみると、次の諸点が得られる。

Table 1 Numericals from the experiments

Experiment	A Bakelite bottom	B Cotton cloth bottom
$\lambda/M_0^{1/2}$	2.5	2.6
ρ	2.0	2.0
$L_{f\lambda}/M_0^{2/3}$	1.46	1.5
$L_{fm}^*/M_0^{2/3}$...	1.4
$L_{fm}/M_0^{2/3}$	2.7	0.99
a	0.4	0.75
$L_f/M_0^{2/3}$	1.18	0.55
$L_f/L_{f\lambda}$	0.81	0.35
$G_{fm}^*/M_0^{2/3}$	7.0	3.5
$G_{fm}/M_0^{2/3}$	5.0	2.48
a	0.3	0.2
$G_f/M_0^{2/3}$	2.0	0.85
G_f/L_f	1.7	1.6

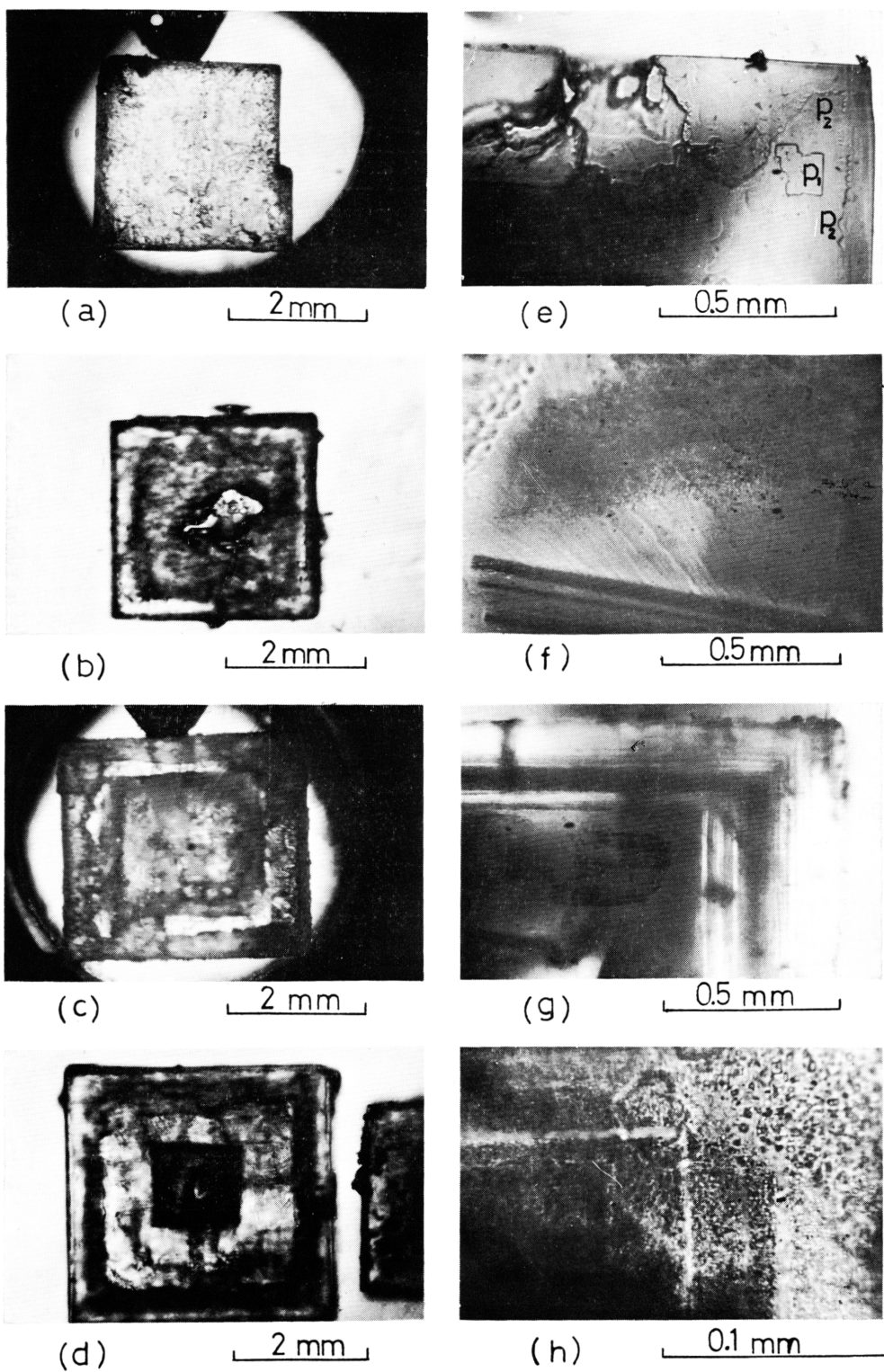
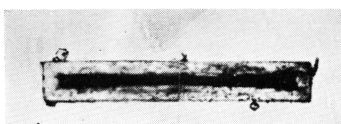
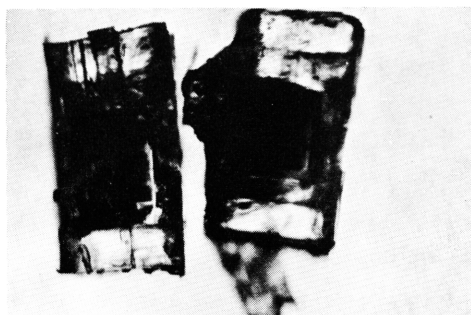


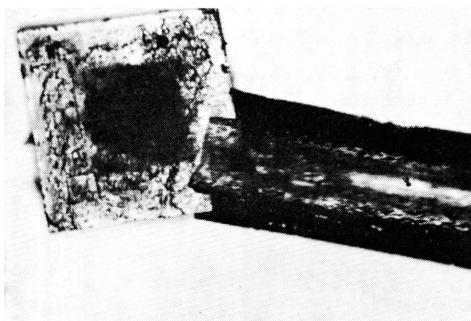
Fig. 4 Examples of crystal particle.



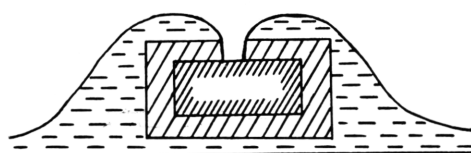
(i) 2 mm



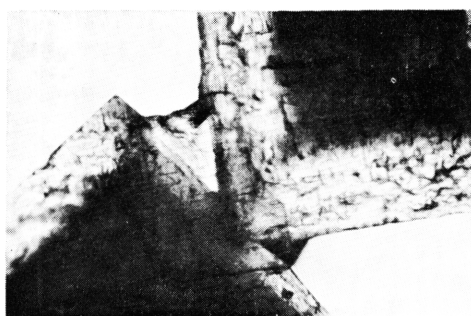
(m) 2 mm



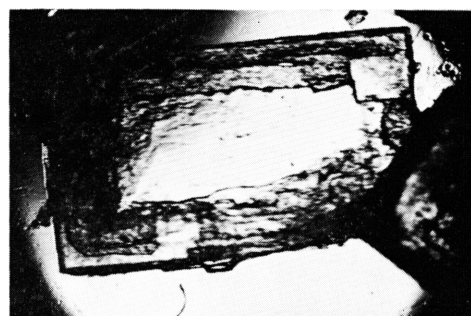
(j) 2 mm



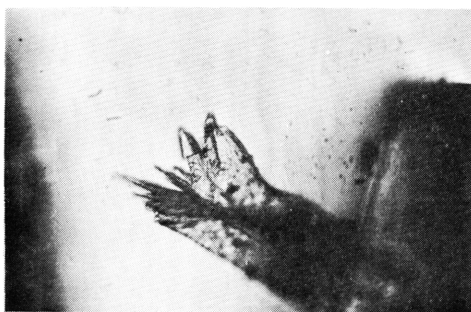
(n)



(k) 2 mm



(o) 2 mm



(l) 2 mm



(p) 2 mm

4・1 結晶の形状

(i) 立方結晶は不透明部の有無を除いては、一見してふつうの KCl 結晶である。すなわちほぼ様な内部構造をもつ直方体で、100 面で容易にへき開される。

(ii) 透明粒子の中には Fig. 4 (a) に示すようなものがほとんどある。極めて稀にみられる特異な例は次のようである。(b)は粒子の上表面中央部にやや円に近い不規則なくぼみをもつもの、(c)は結晶が内部と外部との2つに区分されたように、結晶内に境界線がはっきりみえるものであって、(b)、(c)の両者が同時に現われた例(d)については後に(v)で再び述べる。

(iii) 透明結晶でも表面は凹凸が多く、その一例を(e)に示す。図中 P_1 の図形はほぼ規則的な結晶が step 状に発生していることを示すが、 P_2 の図形は正弦波状の生長面を示す。その他にも各種の生長面がみられる。特に興味あるものとしては、(f)のように110面に沿った生長の存在を示す例がある。透明部と不透明部とが交互に生長している部分を表面から観察した例は(g)のようで、非常に規則的な生長を示している。一層拡大したものは(h)に示すようで、大きい尺度でみれば規則的であっても、小さい尺度でみればかなり不規則であることがわかる。

(iv) 立方結晶として異形の例は次のようである。(i)は非常に細長いもので、長辺は短辺の6倍である。この比が1.1以上となるものはほとんどみられないから、比の値が1.1以下であるか以上であるかだけが問題であり、大きいときにその値が2であるか、6であるかは結晶生長様式について特別な意味をもたないようである。(j)は2つの独立な粒子が生長とともに一体となったもの、(k)は異なった2個の結晶の接統部に他の結晶が重量してできているものである。(l)は立方結晶の側面に柱状結晶が凸出し、その先端が多数の

0 1 2 mm

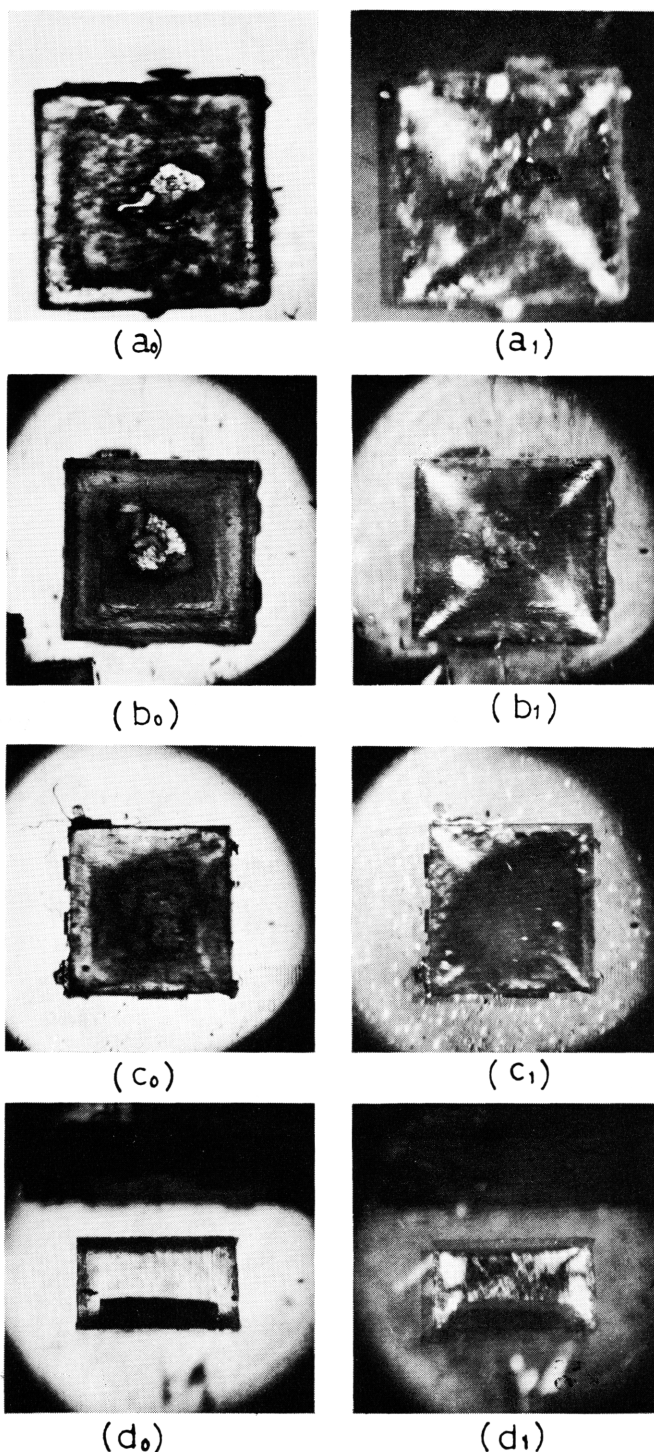


Fig. 5 Examples of photo-elastic pattern, where suffix o denotes the figure in natural light and 1 in polarized light.

針状結晶にわかれたものである。針状結晶の先端が尖っている点は興味がある。

(v) 図(d)の中心を通る面でへき開した断面を(m)に示す。結晶が内外の2部分に区分されていて、内部結晶は外部結晶よりも結晶性がよいこと、また結晶上表面の孔は外部結晶のみにあって、内部結晶にはないことがわかる。したがって、内部結晶が生成されたのち、一旦その生長が停止し、新らしく外部結晶が生長したと思われる。そのとき図3の生長模型を併せ考えると、(m)の形の結晶は(n)の模型によって説明する必要がある、このとき、結晶上表面中央部で結晶生長がおこらない理由としては不純物の集積、小塵埃の集積などが推定されるが、今回は詳細には調べていない。

(vi) 2個の結晶粒が接した部分のうち、自然光で観測したときと、偏光で観測したときとで内部構造の異なるものの例を(o), (p)に示す。

4・2 結晶の偏光性と応力

(vii) 観察例 容器内で得られた結晶粒を直ちに自然光と偏光とで観測したとき、ふつう大差はなく、透明部と不透明部との明るさが逆転するだけであるが、(vi)に述べたような場合もある。その他少数であるが、特に系統的なものとしてFig. 5に示す光弾性図形がみられる。(a)はもっともよくみられるもので、4隅に対称的な光弾性図形類似のものがみられ、これが光弾性に対応することは(viii)に述べる。写真の頂点位置から内部にむかって広がった光縞がある。(b)は光縞が非常に細く線状となっているもの、(c)は図形が非対称のものであるが、いずれも自然光でみたとき、そのような原因は認められない。特殊な場合として長方形結晶の光弾性図形は(d)に示すようで、この場合も光弾性図形は対称性をもつが、次の点は注意される。すなわち各頂点での光縞の中心線は結晶の対角線よりもむしろ、頂角の2等分線に近く、さらにくわしくみれば、2等分線よりも多少短辺側にかたよっている。この点からすれば、光縞の発生因に結晶全体としてのものではなく、ほとんど結晶の各頂点近傍の微小部分であると推定される。

(vii) 融解法による結晶の光弾性図形、前報ではるつぼ内のKCl融液を急冷して得られるKCl自然へき開結晶片についても光弾性図形がみられることを報告した⁴⁾。そのとき結晶片が小さいほど、結晶内応力が大きいと推定されることに对应して、観測される光弾性図形がかなり系統的に変化することを見出した。すなわちFig. 6に示すように、辺長7mm程度の大きい

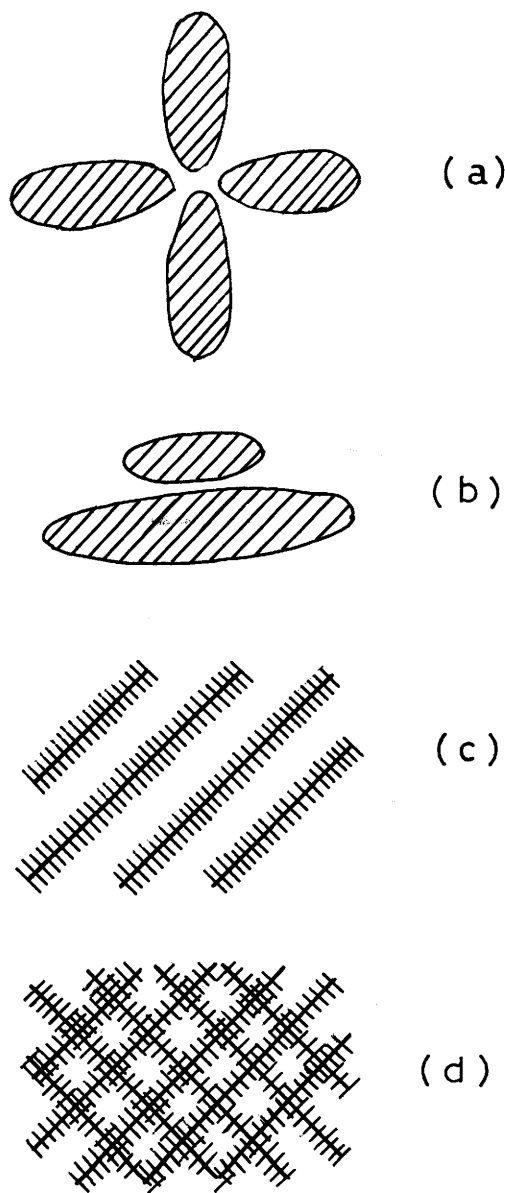


Fig. 6 Various types of the photoelastic patterns where the shaded shows the bright portion

結晶片では応力が小さいが(a), (b)のような図形がみられ、辺長が数mm以下のものでは応力が大きい、(c), (d)のような線状の図形がみられた。この結果をFig. 5と比較すると、現在の場合はあまり大きくない応力が作用しているものと思われる。

(viii) 加圧による光弾性図形の変化 今回得られた結晶粒に外力を加えて光弾性図形を観察し、Fig. 5

の諸例が光弾性図形であることを確認する目的で次の実験を行なった。いま直径25mm、厚さ10mmの真ちゆう円柱の中心軸上に直径10mmの孔をあける。また側面中央に直径3mmのネジ孔をあける。いま中心孔内に結晶粒を入れ、その一側面をネジによって軽く押すと、Fig. 7 (a₀) の状態が得られる。このとき結晶に作用する力は図中のQ₁, Q₂, Q₃ の3つである。ふつうの結晶をネジで軽く押して固定した状態を自然光で撮影したものが(a₀)である。結晶を加圧する目安として、今回はネジを1/2回転づつ回す、すなわちネジを0.3mmづつ進ませたときの光弾性図形の変化は(a₁), (a₂), (a₃) のようで、加圧とともに光弾性図形は大きくなる。またQ₁ によっては2つの光縞、Q₂, Q₃ によってそれぞれ1つつの光縞を生じている。したがってFig. 5の図形は結晶の頂点付近で圧縮または引張り力が作用していることを示すものである。なおFig. 7 (a₁), (a₂), (a₃) の順に光縞が大きくなって、相互につながってゆく。なお、このとき結晶の頂点付近の光縞も広がっているが、これはQ₂, Q₃ の作用部で結晶が破壊され、加圧面が広がったことも一つの原因であろう。また(a₃) では左部分に2つのへき開面が新らしく現われて、結晶の一部が破壊されたこと、およびそれによる光弾性図形の変化がみられる。次に(ii)で述べたように、結晶粒が内外2部分に分かれているように見えるものについての実験結果を同図(b₀)~(b₃)に示す。これらはそれぞれ(a₀)~(a₃)に対応するものであるが、(b₁), (b₂) では光弾性図形は外側結晶部分のみに現われて、内側結晶部分には現われないので、

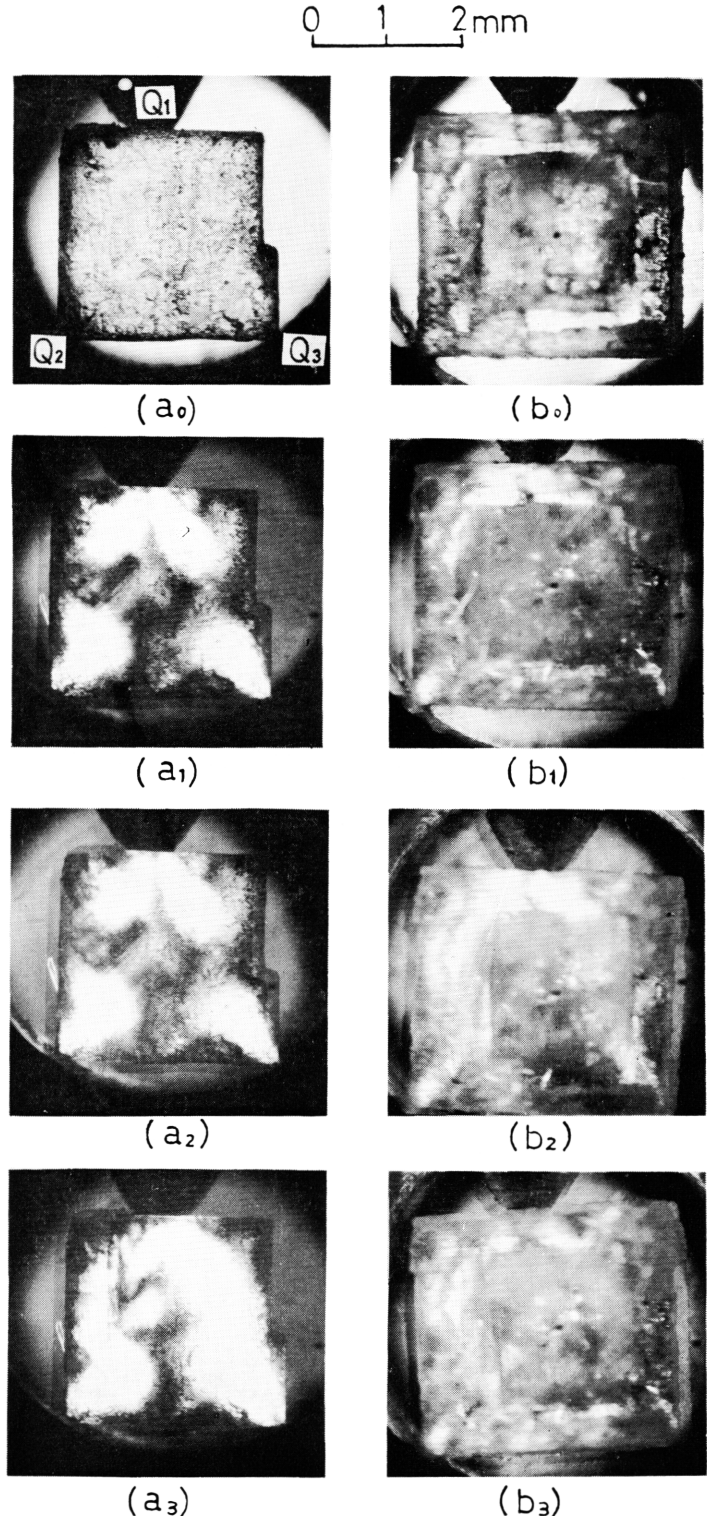


Fig. 7 Variation of photo-elastic pattern with pressure.

(iv)に述べた観察および推定をこれによっても根拠づけられよう。(b₂)では内部部分の右側が多少明るくなっているが、(b₃)では内側部分全体が明るくなっている。他方 Q₁ 点付近では縞が加圧点から離れて縮小された形となり、圧力が大きくなって縞が移動したことを示す。

5 結 語

広い容器に少量の KCl 飽和水溶液を一様に分布させたのち、徐々に水分を蒸発させて KCl 結晶を析出させるときいろいろの形の結晶粒が観察される現象を検討し、その系統性をしらべて次の結果が得られた。

(i) ベークライト板上および木綿布上に 0.14~2.4mmの厚さの KCl 飽和水溶液を分布させ、室内に放置して水を蒸発させたとき底面上に各種形状の結晶粒が分布して生ずる。そのうち立方結晶、立方形群結晶、無定形結晶、無定形群結晶についてしらべたところ溶液の量を変化させたとき、これら各種の結晶粒はその分布、大きさなどが同一の法則にしたがって変化する。特に各種結晶粒と等価な立方結晶粒を仮定すると、その辺長はすべて単位底面積当たり初期 KCl 量 M_0 について $M_0^{3/2}$ に比例し、相互には同程度である。これは非常に異なった形式で結晶生長がおこる場

合にも共通な一つの法則が関与していることを予想させるものである。

(ii) 立方結晶粒の諸特徴をしらべて次の2つが得られた。(a)結晶粒はその周囲すべての方向にかなり規則的に一様に生長する。(b)結晶粒を偏光で観測すると、肉眼観察の場合とかなり異なる場合がある。そのうち結晶粒の四隅に光弾性図形を生じ、それは結晶の四隅に強い圧力を加えたときにみられる図形と同様である。

この研究はなお初歩の段階であるが、巨視的に複雑な現象の中に非常に系統的なものが含まれる例として大きな特徴がある。今後温度、湿度などの影響について実験をすすめるとともに、特にこのような系統性の生成を説明するためのモデルについて検討することが必要であろう。

文 献

- 1) H. E. Buckley : Crystal Growth, John Wiley & Sons, 1952
- 2) R. H. Dorenius, B. W. Robert and D. Turnwell : Growth and Perfection of Crystal, John Wiley & Sons, 1959
- 3) 中峠哲朗 : 福井大工報, 18 (1970) 241
- 4) 中峠哲朗, 坂手克士 : 同上, 18 (1970) 229

(昭和45年10月12日受理)